

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007551

International filing date: 20 April 2005 (20.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-124712
Filing date: 20 April 2004 (20.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 2 4 7 1 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 2 4 7 1 2
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 九州電力株式会社
大電株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P040420A01
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号 九州電力株式会社 内
【氏名】	後藤 康之
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡県久留米市南2丁目15番1号 大電株式会社 内
【氏名】	納戸 光治
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡県久留米市南2丁目15番1号 大電株式会社 内
【氏名】	林田 剛
【発明者】	
【住所又は居所】	佐賀県佐賀市本庄町本庄528-1-302
【氏名】	江良 正直
【特許出願人】	
【識別番号】	000164438
【氏名又は名称】	九州電力株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000207089
【氏名又は名称】	大電株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100085327
【弁理士】	
【氏名又は名称】	梶原 克彦
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	056443
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

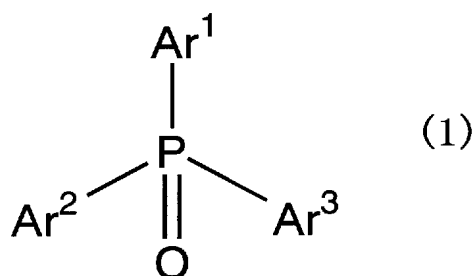
【請求項 1】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、
アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層と、
該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、
を有し、
該電子輸送層の材料は、アルコール系溶媒に可溶な有機化合物であることを特徴とする
有機電界発光素子。

【請求項 2】

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式（１）で表わされるトリアリール
フォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、
請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【化 1】

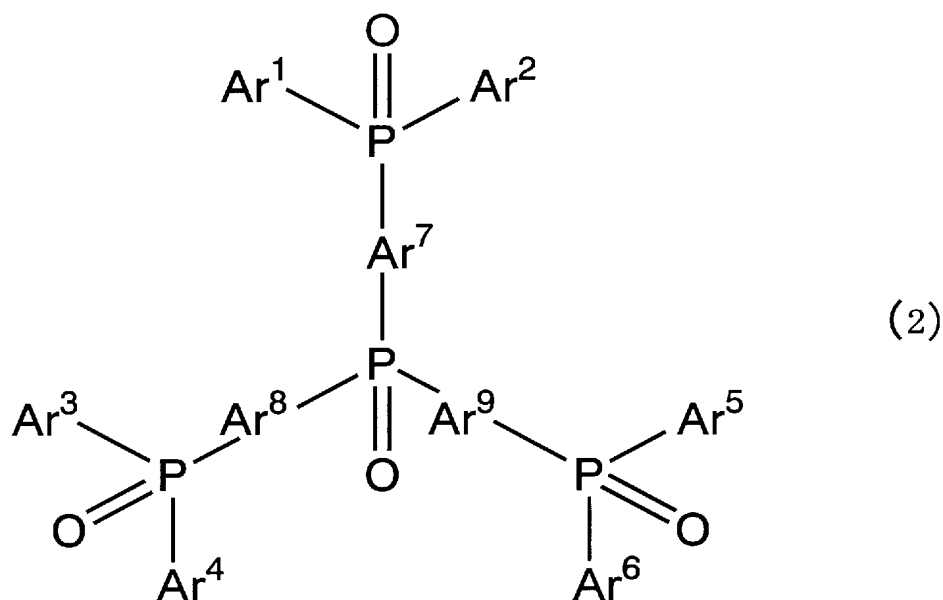


（一般式（１）中、A r ¹ ないし A r ³ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。）

【請求項 3】

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式（２）で表わされるトリアリール
フォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、
請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【化 2】



（一般式（２）中、A r ¹ ないし A r ⁶ は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族

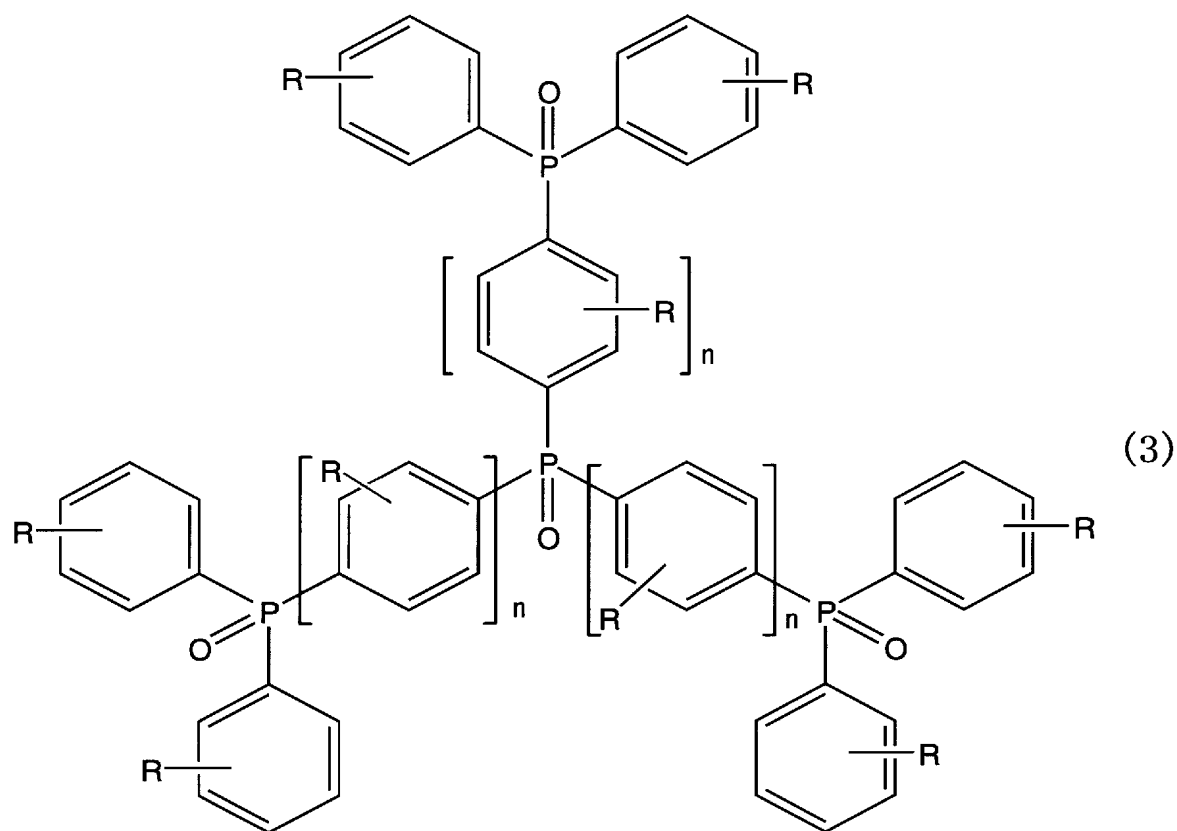
環を表し、Ar⁷ないしAr⁹は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

【請求項4】

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式(3)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

請求項1記載の有機電界発光素子。

【化3】



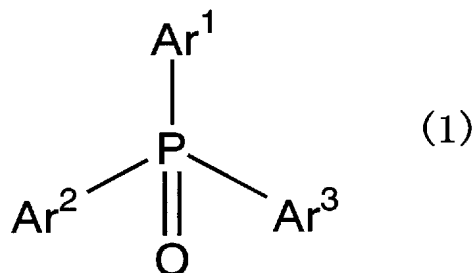
(一般式(3)中、Rは、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。nは1または2)

【請求項5】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、
有機化合物からなる正孔輸送層と、
該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、
を有し、

該電子輸送層の材料は、下記一般式(1)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、
有機電界発光素子。

【化 4】

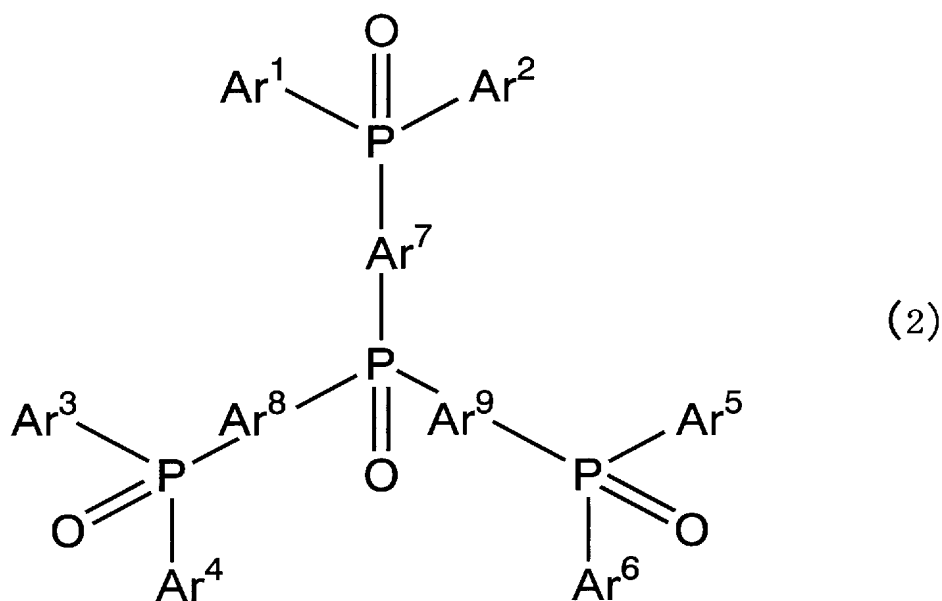


（一般式（１）中、 Ar^1 ないし Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。）

【請求項 6】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、
 有機化合物からなる正孔輸送層と、
 該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、
 を有し、
 該電子輸送層の材料は、下記一般式（２）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、
 有機電界発光素子。

【化 5】



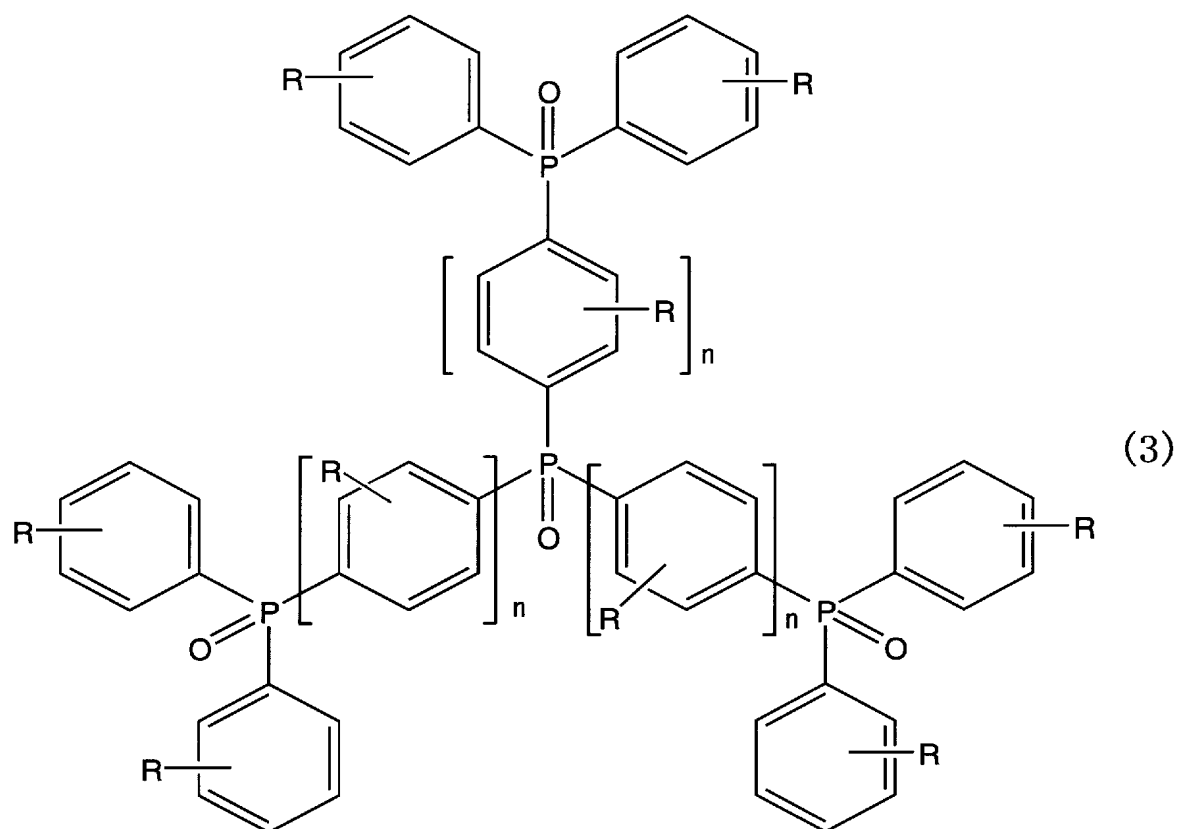
（一般式（２）中、 Ar^1 ないし Ar^6 は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族環を表し、 Ar^7 ないし Ar^9 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。）

【請求項 7】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、
 有機化合物からなる正孔輸送層と、
 該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、
 を有し、
 該電子輸送層の材料は、下記一般式（３）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

有機電界発光素子。

【化 6】



(一般式 (3) 中、R は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。n は 1 または 2)

【請求項 8】

正孔輸送層は、湿式法で電子輸送層を設ける際の電子輸送材料を溶解した溶媒に不溶であることを特徴とする、

請求項 5 , 6 または 7 記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子の製造方法において、

アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層を設けるステップと、

アルコール系溶媒で電子輸送材料を溶解した溶液を用いた湿式法により、上記正孔輸送層上に電子輸送層を設けるステップと、
を含むことを特徴とする、

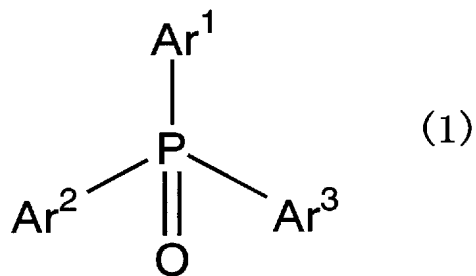
有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 10】

電子輸送材料は、下記一般式 (1) で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

請求項 9 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【化 7】



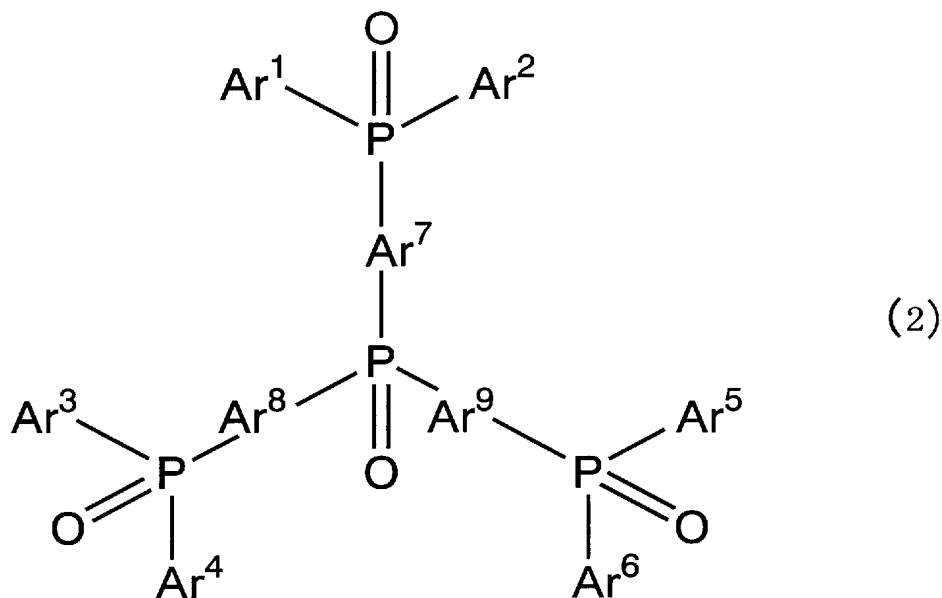
（一般式（１）中、 Ar^1 ないし Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。）

【請求項 1 1】

電子輸送材料は、下記一般式（２）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

請求項 9 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【化 8】



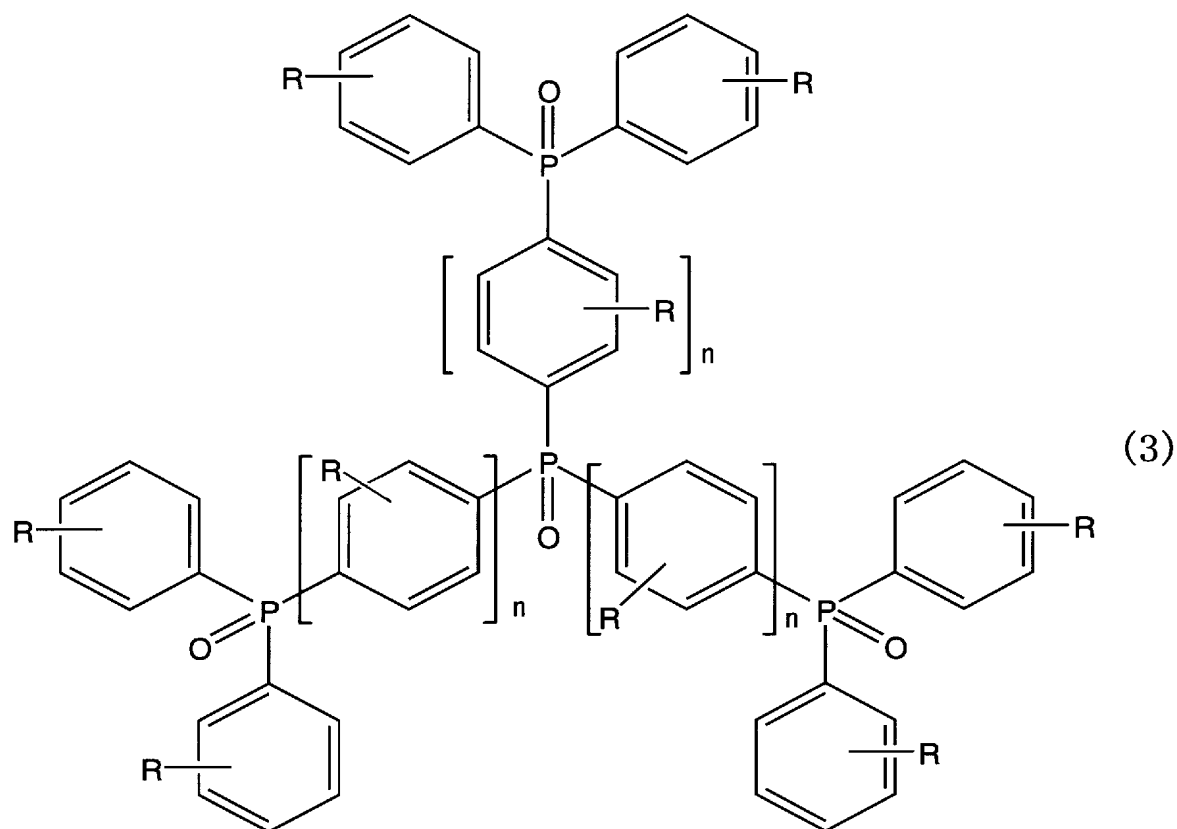
（一般式（２）中、 Ar^1 ないし Ar^6 は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族環を表し、 Ar^7 ないし Ar^9 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。）

【請求項 1 2】

電子輸送材料は、下記一般式（３）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

請求項 9 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【化 9】



(一般式 (3) 中、R は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。n は 1 または 2)

【請求項 13】

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子用の電子輸送材料であって、

湿式法で電子輸送層を製膜できるアルコール系溶媒に可溶性有機化合物からなることを特徴とする、

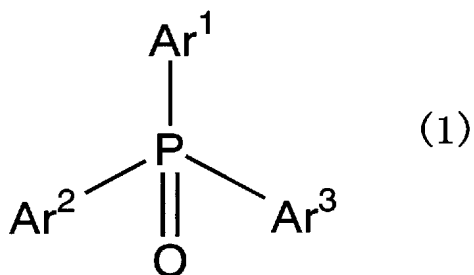
電子輸送材料。

【請求項 14】

アルコール系溶媒に可溶性有機化合物は、下記一般式 (1) で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

請求項 13 記載の電子輸送材料。

【化 10】



(一般式 (1) 中、Ar¹ ないし Ar³ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリー

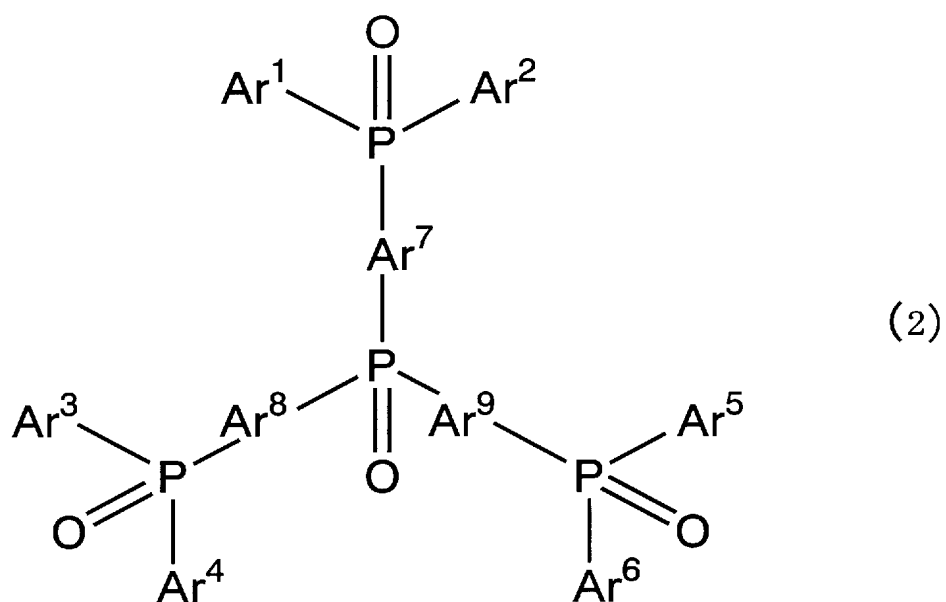
ル基を表す。)

【請求項 15】

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式(2)で表わされるトリアリール
フォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

請求項 13 記載の電子輸送材料。

【化 11】

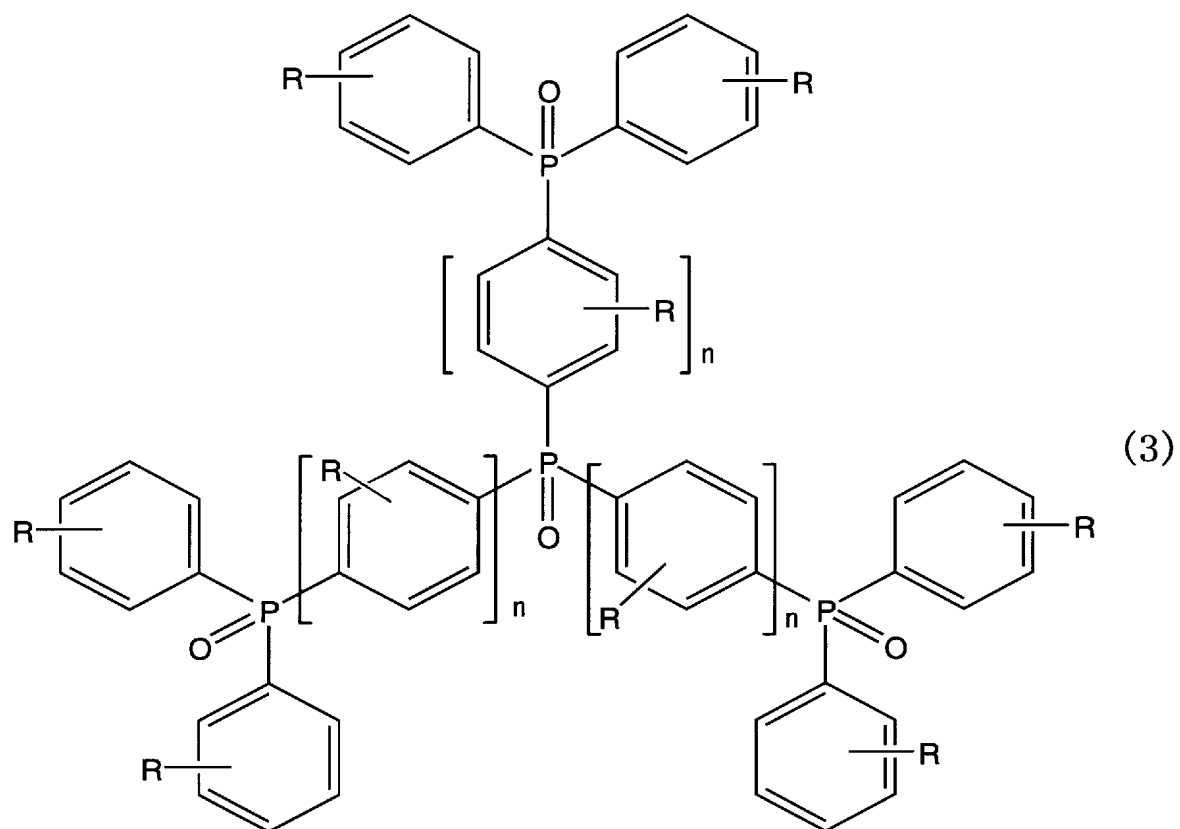


(一般式(2)中、Ar¹ないしAr⁶は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族環を表し、Ar⁷ないしAr⁹は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

【請求項 16】

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式(3)で表わされるトリアリール
フォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

請求項 13 記載の電子輸送材料。



(一般式 (3) 中、R は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。n は 1 または 2)

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機電界発光素子、有機電界発光素子の製造方法及び電子輸送材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子、有機電界発光素子の製造方法及び電子輸送材料に関する。

更に詳しくは、湿式法を用いて下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に電子輸送層を形成できるようにしたものに関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は、発光物質として有機材料を用いたものである。有機電界発光素子は、陽極から注入される正孔（ホール）と陰極から注入される電子が再結合して励起状態の分子（励起子）を形成し、その励起子が基底状態にもどる際にエネルギーを放出することで発光するようになっている。

【0003】

1987年にイーストマン・コダック（Eastman Kodak）社のタン氏（C.W.Tang）らは、陽極と陰極との間に有機膜を積層した有機電界発光素子を発表し、低電圧駆動で高輝度の発光を実現した（非特許文献1参照）。

【非特許文献1】 C.W.Tang 他, 「Applied Physics Letters」, 1987, 第51巻, p.913

【0004】

このタン氏（C.W.Tang）らの発表以来、有機電界発光素子について、RGBの三原色の発光、輝度向上、安定性、積層構造、作製方法等の研究が盛んに行われている。現在では、携帯電話やカーオーディオ用のディスプレイとして一部実用化が始まっており、液晶ディスプレイに代わる次世代のフラット・ディスプレイとして有望視されている。

【0005】

ところで、有機電界発光素子では、電子輸送材料が発光材料と組み合わせて用いられることが多い。電子輸送材料は、陰極から注入された電子を効率良く発光層に輸送するために用いられ、また正孔を阻止するのにも役立っている。電子輸送材料としては、例えばオキサジアゾール誘導体や、緑色発光材料として広く用いられている Alq_3 （トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム）が用いられている。

【0006】

また有機電界発光素子（以下、単に「素子」という場合がある）において、有機膜の作製方法は、乾式法と湿式法の二つに大別される。乾式法としては、真空蒸着法やCVD法などが挙げられ、湿式法としては、スピンコート法やインクジェット法などが挙げられる。

【0007】

しかし、乾式法では、大面積の素子を作製するに装置が大掛かりとなるため、生産性に劣るという欠点がある。これに対し、湿式法では、大面積を一度に塗布することが可能なため、大面積の素子でも容易に作製でき、生産性が高い。このように、生産性やコストを考慮した場合、乾式法よりも湿式法の方が優れている。特に、高分子系の材料では、真空蒸着による薄膜作製が困難な場合が多いので、主に湿式法が採用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来の電子輸送材料では、湿式法で有機膜を作製する場合に次のような課題があった。

即ち、湿式法では電子輸送材料を溶媒に溶かして製膜を行うが、従来の電子輸送材料ではクロロホルム、トルエン、THF等の限られた溶媒しか使用できなかった。よって、それ以外の溶媒を使用すると全く溶けずに製膜自体ができないか、製膜できたとしても製膜後に電子輸送材料が結晶化し、素子として使用することができなかった。

【０００９】

このため、下層である有機膜がクロロホルム、トルエン、THF等に可溶な場合には、その下層の有機膜上に湿式法で電子輸送層を製膜すると、下層の有機膜が同じ溶媒で溶解し損傷してしまう。その結果、膜質が一定にならなかったり、ピンホールが形成されたりして、優れた有機電界発光素子を作製することができなかった。

【００１０】

特に、湿式法により製膜が行われる高分子系の材料は、クロロホルム、トルエン、THF等の溶媒にしか溶解しないため、高分子物質で製膜した層の上に、湿式法で電子輸送層を製膜することはできなかった。

【００１１】

（本発明の目的）

そこで本発明の目的は、湿式法を用いて下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に電子輸送層を形成できるようにした有機電界発光素子、有機電界発光素子の製造方法及び電子輸送材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

上記目的を達成するために本発明が講じた手段は次のとおりである。

【００１３】

第１の発明にあつては、

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層と、

該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、

を有し、

該電子輸送層の材料は、アルコール系溶媒に可溶な有機化合物であることを特徴とする

有機電界発光素子である。

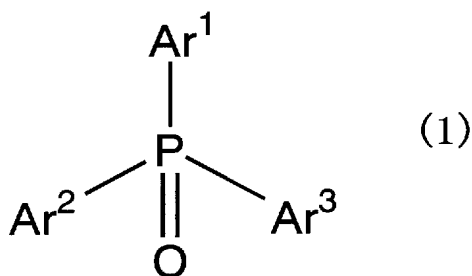
【００１４】

第２の発明にあつては、

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式（１）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第１の発明に係る有機電界発光素子である。

【化１３】



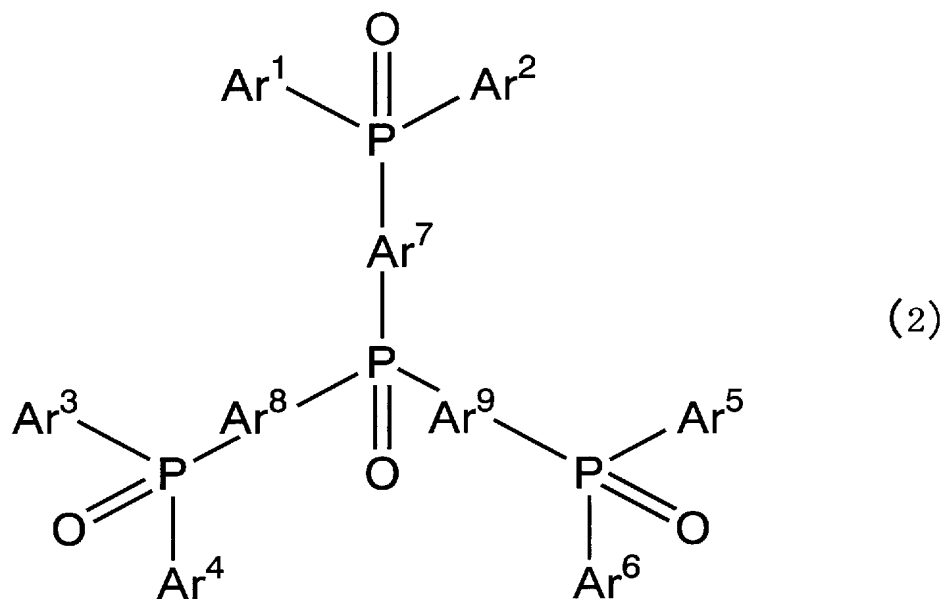
（一般式（１）中、 Ar^1 ないし Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。）

【００１５】

第３の発明にあつては、

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式（２）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第１の発明に係る有機電界発光素子である。



(一般式(2)中、Ar¹ないしAr⁶は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族環を表し、Ar⁷ないしAr⁹は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

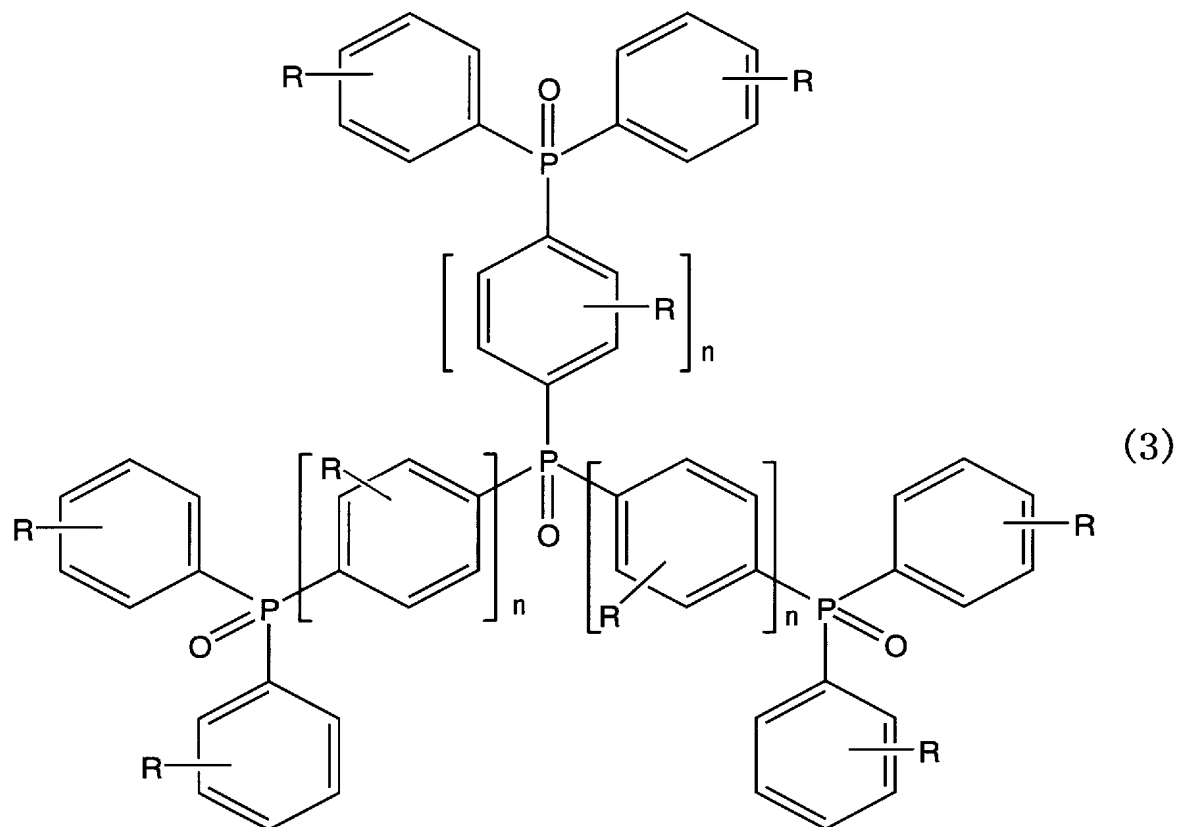
【0016】

第4の発明にあっては、

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式(3)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第1の発明に係る有機電界発光素子である。

【化 1 5】



(一般式 (3) 中、R は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。n は 1 または 2)

【0 0 1 7】

第 5 の発明にあつては、

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、

有機化合物からなる正孔輸送層と、

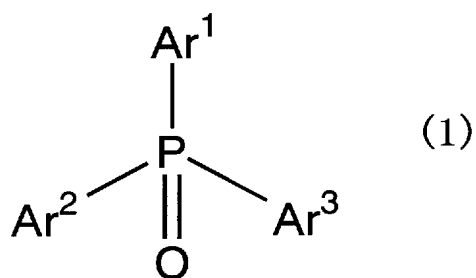
該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、

を有し、

該電子輸送層の材料は、下記一般式 (1) で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

有機電界発光素子である。

【化 1 6】



(一般式 (1) 中、Ar¹ ないし Ar³ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

【 0 0 1 8 】

第 6 の発明にあつては、

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、

有機化合物からなる正孔輸送層と、

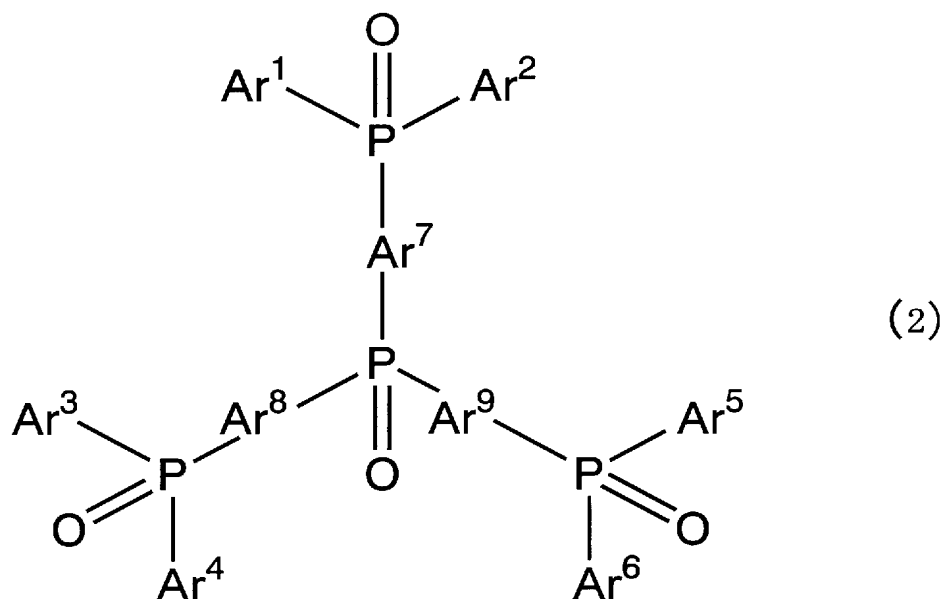
該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、

を有し、

該電子輸送層の材料は、下記一般式（ 2 ）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

有機電界発光素子である。

【 化 1 7 】



（一般式（ 2 ）中、A r ¹ ないし A r ⁶ は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族環を表し、A r ⁷ ないし A r ⁹ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。）

【 0 0 1 9 】

第 7 の発明にあつては、

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子において、

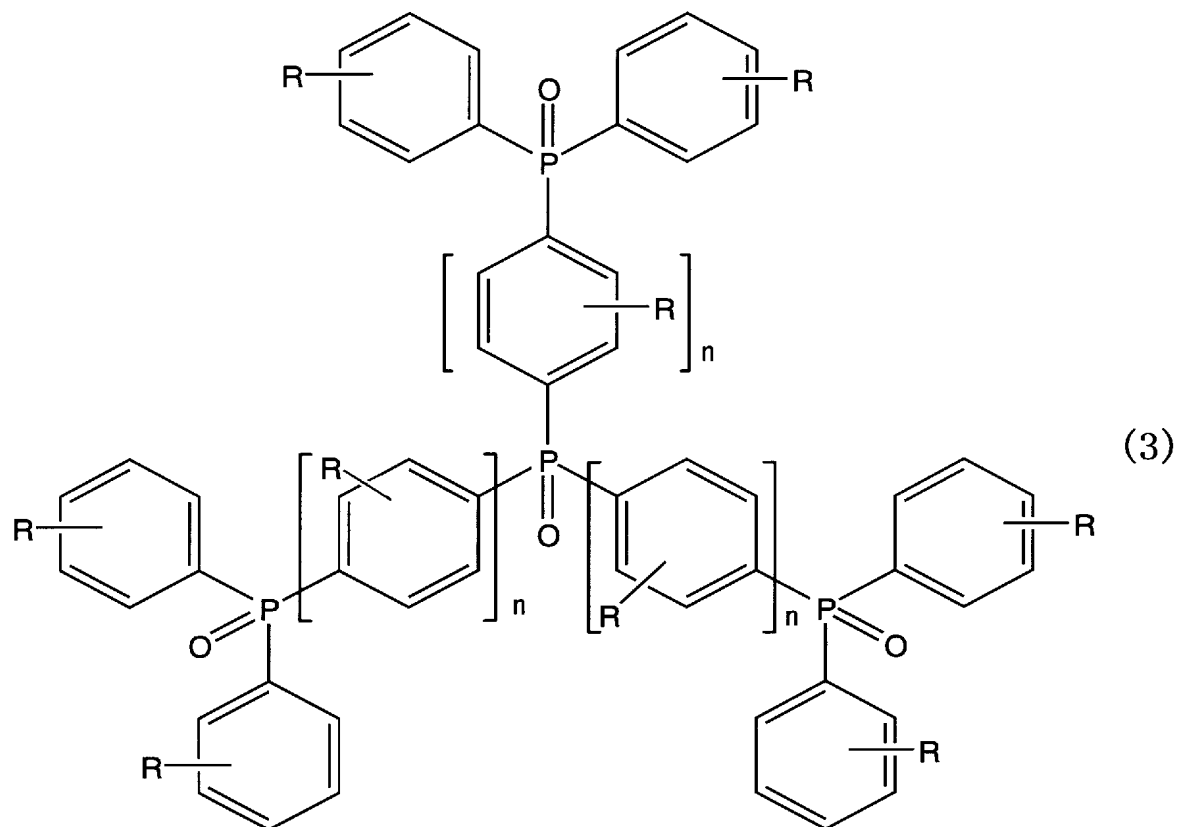
有機化合物からなる正孔輸送層と、

該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、

を有し、

該電子輸送層の材料は、下記一般式（ 3 ）で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

有機電界発光素子である。



(一般式(3)中、Rは、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。nは1または2)

【0020】

第8の発明にあつては、

正孔輸送層は、湿式法で電子輸送層を設ける際の電子輸送材料を溶解した溶媒に不溶であることを特徴とする、

第5、6または第7の発明に係る有機電界発光素子である。

【0021】

第9の発明にあつては、

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子の製造方法において、

アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層を設けるステップと、

アルコール系溶媒で電子輸送材料を溶解した溶液を用いた湿式法により、上記正孔輸送層上に電子輸送層を設けるステップと、

を含むことを特徴とする、

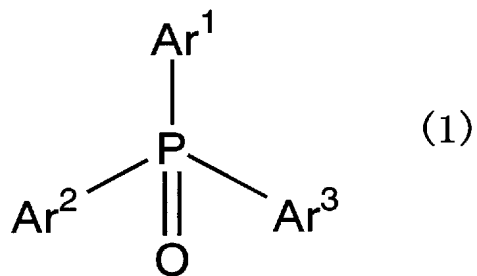
有機電界発光素子の製造方法である。

【0022】

第10の発明にあつては、

電子輸送材料は、下記一般式(1)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第9の発明に係る有機電界発光素子の製造方法である。



(一般式(1)中、 Ar^1 ないし Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

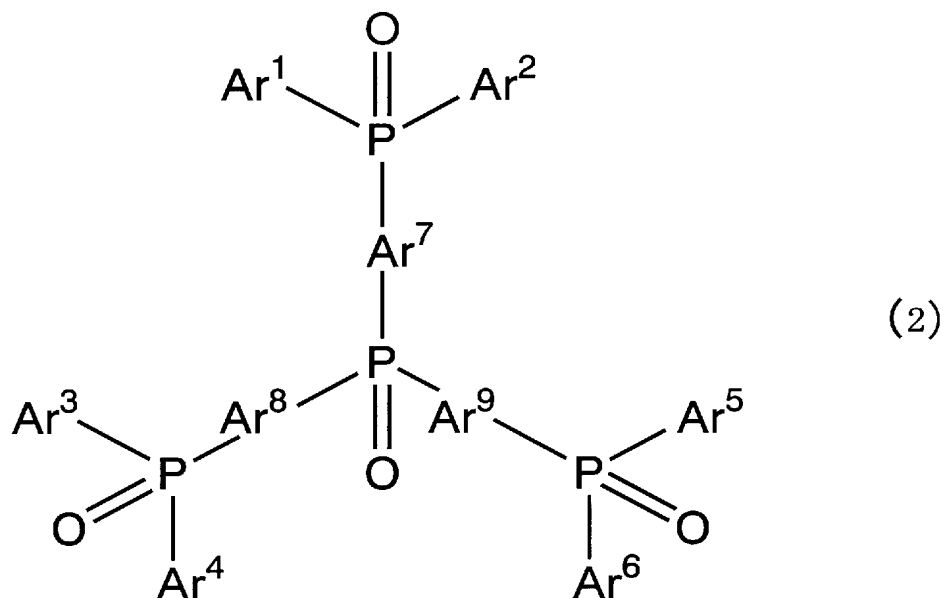
【0023】

第11の発明にあつては、

電子輸送材料は、下記一般式(2)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第9の発明に係る有機電界発光素子の製造方法である。

【化 2 0】



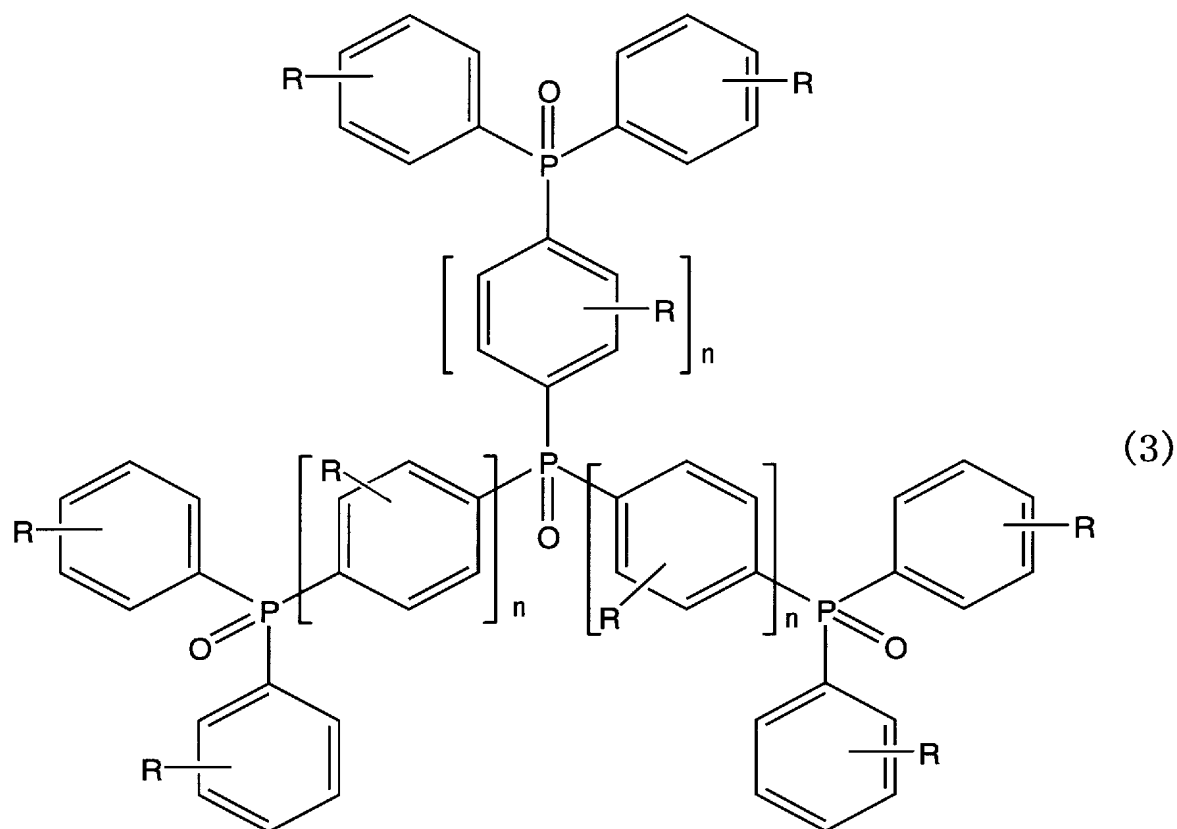
(一般式(2)中、 Ar^1 ないし Ar^6 は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族環を表し、 Ar^7 ないし Ar^9 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

【0024】

第12の発明にあつては、

電子輸送材料は、下記一般式(3)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第9の発明に係る有機電界発光素子の製造方法である。



(一般式 (3) 中、R は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。n は 1 または 2)

【0025】

第 13 の発明にあつては、

陽極と陰極の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えた有機電界発光素子用の電子輸送材料であつて、

湿式法で電子輸送層を製膜できるアルコール系溶媒に可溶な有機化合物からなることを特徴とする、

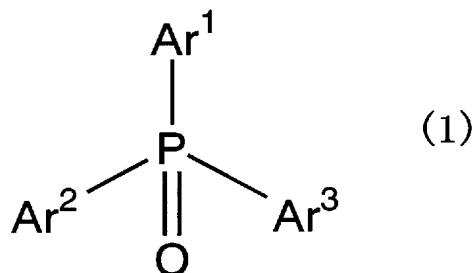
電子輸送材料である。

【0026】

第 14 の発明にあつては、

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式 (1) で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第 13 の発明に係る電子輸送材料である。



(一般式(1)中、 Ar^1 ないし Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

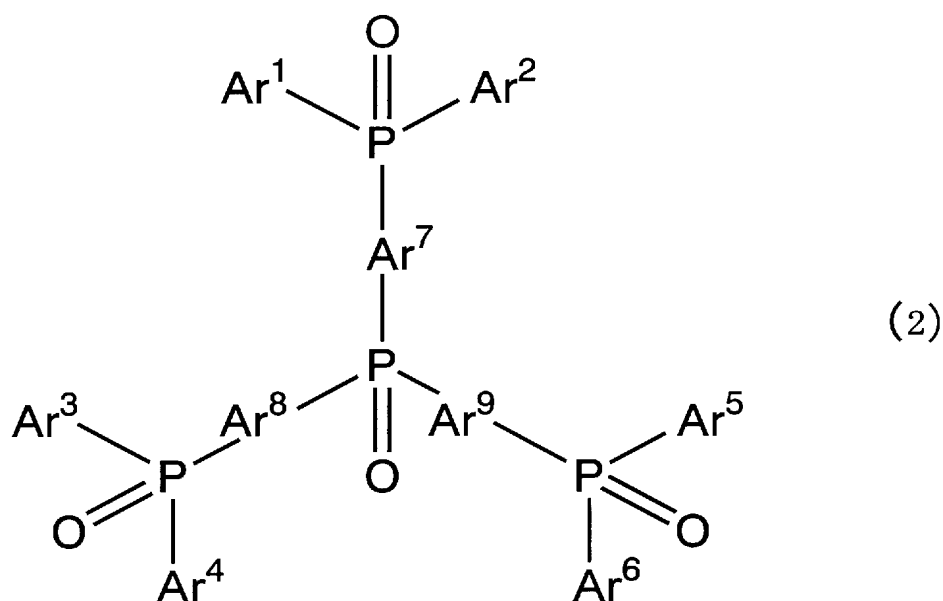
【0027】

第15の発明にあつては、

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式(2)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第13の発明に係る電子輸送材料である。

【化 2 3】



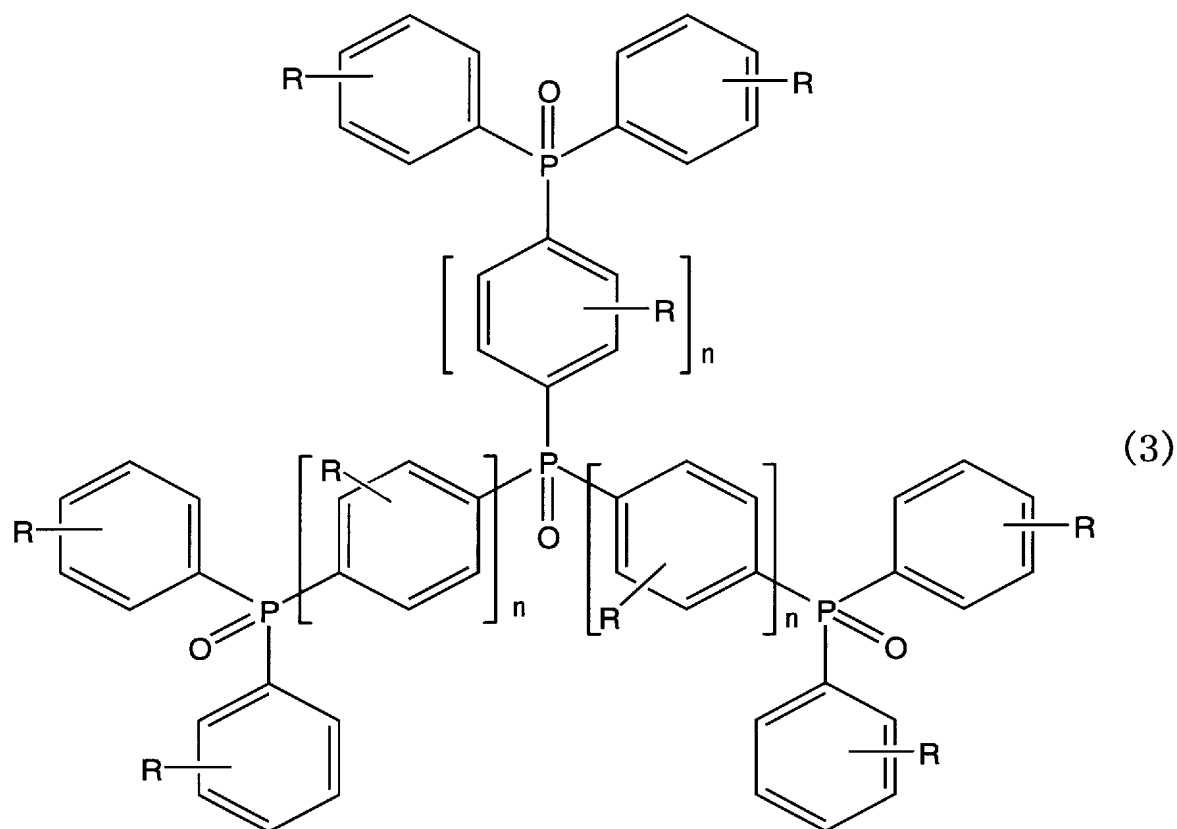
(一般式(2)中、 Ar^1 ないし Ar^6 は、それぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族環を表し、 Ar^7 ないし Ar^9 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアリール基を表す。)

【0028】

第16の発明にあつては、

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物は、下記一般式(3)で表わされるトリアリールフォスフィンオキシド化合物であることを特徴とする、

第13の発明に係る電子輸送材料である。



(一般式(3)中、Rは、それぞれ独立に、水素、アルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アリール基またはジアリールホスフィニル基を表す。nは1または2)

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層の上に、アルコール系溶媒で電子輸送材料を溶解した溶液を用いた湿式法により電子輸送層を設けることで、有機電界発光素子を作製する。これにより、下層である正孔輸送層が、上層である電子輸送層の製膜時に使用するアルコール系溶媒によって溶解することはないため、湿式法を用いて下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に電子輸送層を形成することができる。その結果、有機層の膜質が一定になり、ピンホールの形成も防止できるので、低電圧で優れた発光特性を示し、長寿命の有機電界発光素子を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

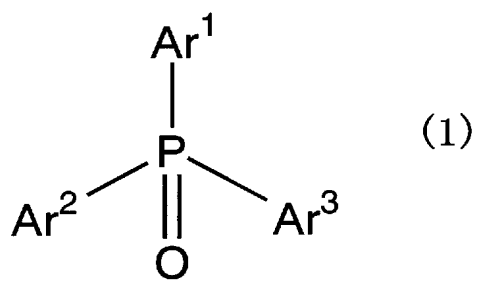
本発明に係る有機電界発光素子は、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層と、該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、を有しており、電子輸送層の材料はアルコール系溶媒に可溶な有機化合物である。

【0031】

アルコール系溶媒に可溶な有機化合物としては、下記各一般式(1)、(2)、(3)で表わされるジアリールホスフィニル基を複数有するホスフィンオキシド化合物が好ましい。

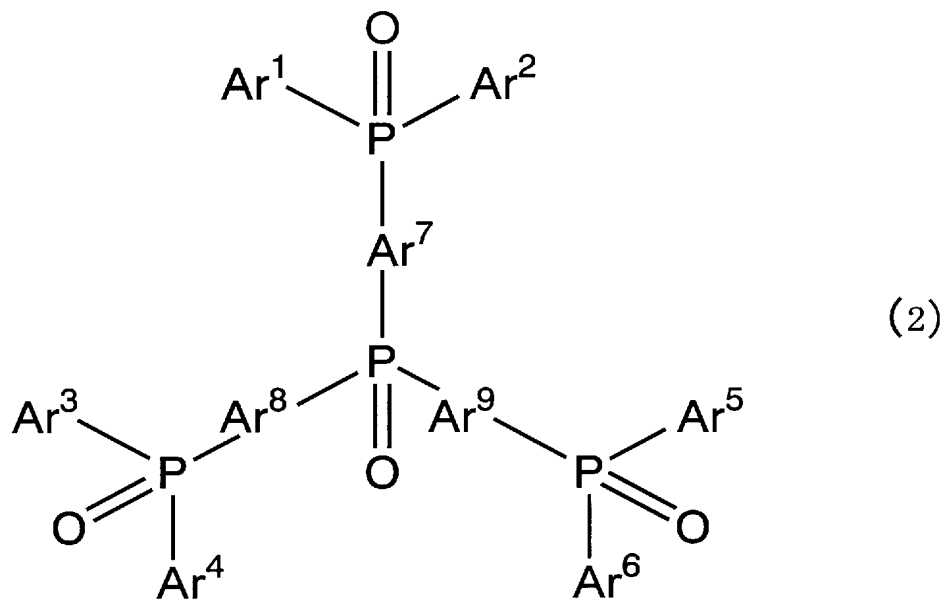
【0032】

【化 2 5】

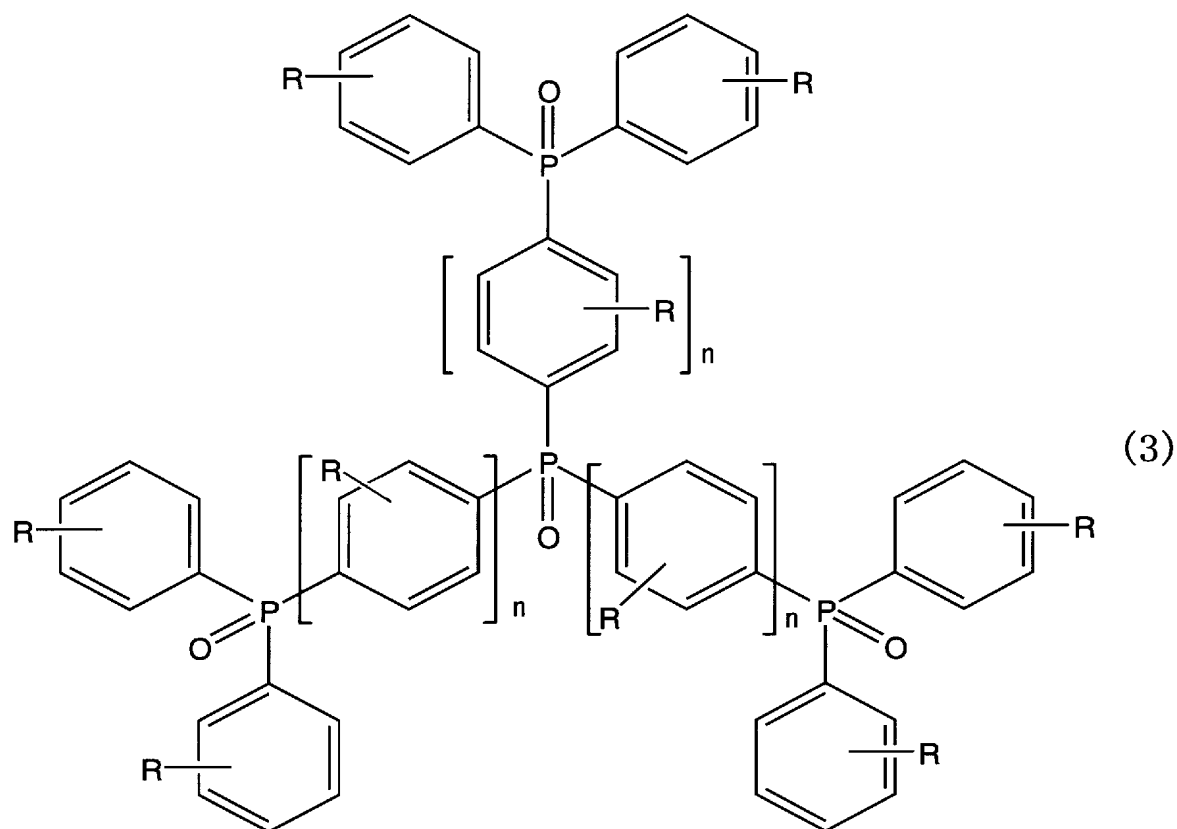


【 0 0 3 3】

【化 2 6】



【 0 0 3 4】



【0035】

また本発明に係る有機電界発光素子は、有機化合物からなる正孔輸送層と、該正孔輸送層上に湿式法で設けられた電子輸送層と、を有し、該電子輸送層の材料は、上記した一般式(1)、(2)、(3)からなる群から選ばれた少なくとも一つである。

【0036】

上記した各一般式(1)、(2)、(3)において、アリール基とは、例えばフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもよい。

【0037】

上記した各一般式(1)、(2)、(3)において、芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、チオフェン環、トリアジン環、フラン環、ピラジン環、ピリジン環などの単環式の芳香族環及び複素環、ナフタレン環、アントラセン環、チエノ[3, 2-b]チオフェン環、フェナントレン環、フルオレン環、フロ[3, 2-b]フラン環などの縮合多環式の芳香族環及び複素環、ピフェニル環、ターフェニル環、ピチオフェン環、ピフラン環などの環集合式の芳香族環及び複素環、アクリジン環、イソキノリン環、インドール環、カルバゾール環、カルボリン環、キノリン環、ジベンゾフラン環、シンノリン環、チオナフテン環、1, 10-フェナントロリン環、フェノチアジン環、プリン環、ベンゾフラン環、シロール環などの芳香族環と複素環との組み合わせからなるものが挙げられる。

【0038】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。

【0039】

湿式法としては、スピンコート法、インクジェット法、スプレー法、ディップコート法

、ブレードコート法、ワイヤーバーコート法、キャストイング法、ロール塗工法、スクリーン、グラビアあるいはオフセット等の印刷法等を挙げることができる。

【0040】

なお、湿式法で電子輸送層を製膜する際は、上記したアルコール系溶媒にアルコール系溶媒以外の溶媒を混合して使用することもできる。

【0041】

有機電界発光素子の素子構成は、例えば基板上に、陽極、正孔輸送層、電子輸送層、陰極を順次設けることで形成される。

正孔輸送層が発光層である場合は、正孔輸送層は正孔輸送層兼発光層となる。また、電子輸送層が発光層である場合は、電子輸送層は電子輸送層兼発光層となる。また、必要に応じて、正孔注入層や電子注入層を設けた構成としても良い。更に、発光層に発光材料をドーピングすることもできる。その場合、発光材料は電子輸送層側にドーピングしても良く、または正孔輸送層側にドーピングしても良く、あるいは電子輸送層と正孔輸送層の両方にドーピングしても良い。

【0042】

基板の材料としては、ガラス、プラスチック、金属薄膜、シリコン、石英等を挙げることができる。また、基板に蛍光色変換フィルター膜、カラーフィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールすることもできる。

【0043】

陽極の材料としては、インジウム錫オキシド（ITO）、酸化チタン、酸化錫等を、真空蒸着法、スパッタリング法、ゾルゲル法により薄膜に形成したもの等を挙げることができる。また、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金も使用できる。更に、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0044】

陰極（背面電極）の材料としては、リチウム、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成でもよい。

【0045】

正孔輸送層の材料は、アルコール系溶媒を用いた湿式法による電子輸送層の形成時に、その湿式法で用いられるアルコール系溶媒に溶解しないものの中から選択される。

【0046】

正孔輸送層の材料としては、例えば導電性高分子、低分子有機半導体、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリカーボネート等の絶縁性高分子に低分子有機半導体を分散した複合材料、あるいはこれらを複数混ぜ合わせた複合材料を用いることができる。

【0047】

導電性高分子としては、ポリジオクチルフルオレン（POF）、ポリビニルカルバゾール（PVK）、ポリフェニレン（PP）、ポリフルオレン（PF）、ポリチオフェン（PT）、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）、ポリアセチレン（PA）、これらを複数混ぜ合わせた複合材料、あるいはこれらの導電性高分子の誘導体または共重合体、その他これらの導電性高分子とポリアセン類や蛍光色素との共重合体を挙げることができる。

【0048】

低分子有機半導体としては、フェニレンジアミン誘導体（例えばN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン（TPD）等）、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、フェニルスチレン誘導体、あるいはこれらを複数混ぜ合わせた複合材料等を挙げることができる。

【0049】

正孔注入層の材料としては、例えばPEDT/PSS（ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸）、銅フタロシアニンなどを挙げることができる。

【0050】

電子注入層の材料としては、例えばフッ化リチウムやフッ化セシウム等のフッ化アルカリ金属、フッ化マグネシウムやフッ化カルシウム等のアルカリ土類金属、アセチルアセトナトリチウム、キノリノレートリチウム等のリチウム錯体、バソフェナントロリンリンやバソクプロインにナトリウム金属やリチウム金属をドーブした複合膜などを挙げることができる。

【0051】

なお、以上の具体例はあくまで代表的なものであり、特にこれらに限定するものではない。

【0052】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

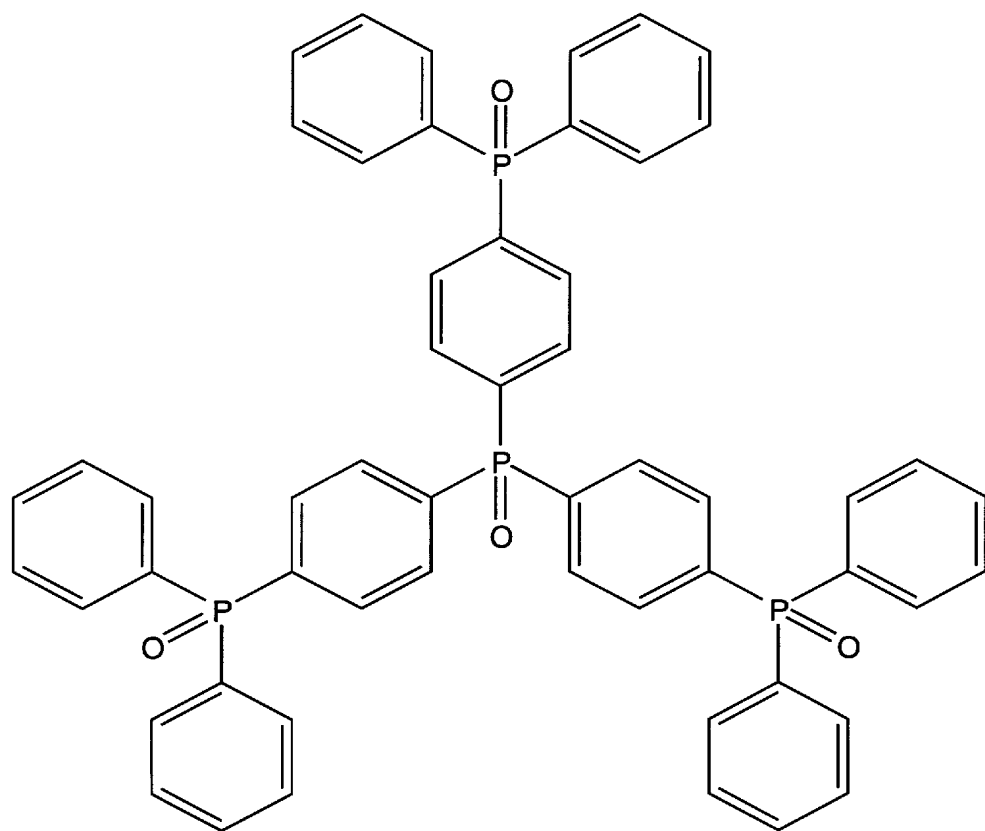
【0053】

(1) 4, 4', 4''-トリス（ジフェニルフォスフィニル）-トリフェニルフォスフィンオキシド（以下、TPP0-Burstという）の合成

実施例1として、下記化28で示されるTPP0-Burstを合成した。

【0054】

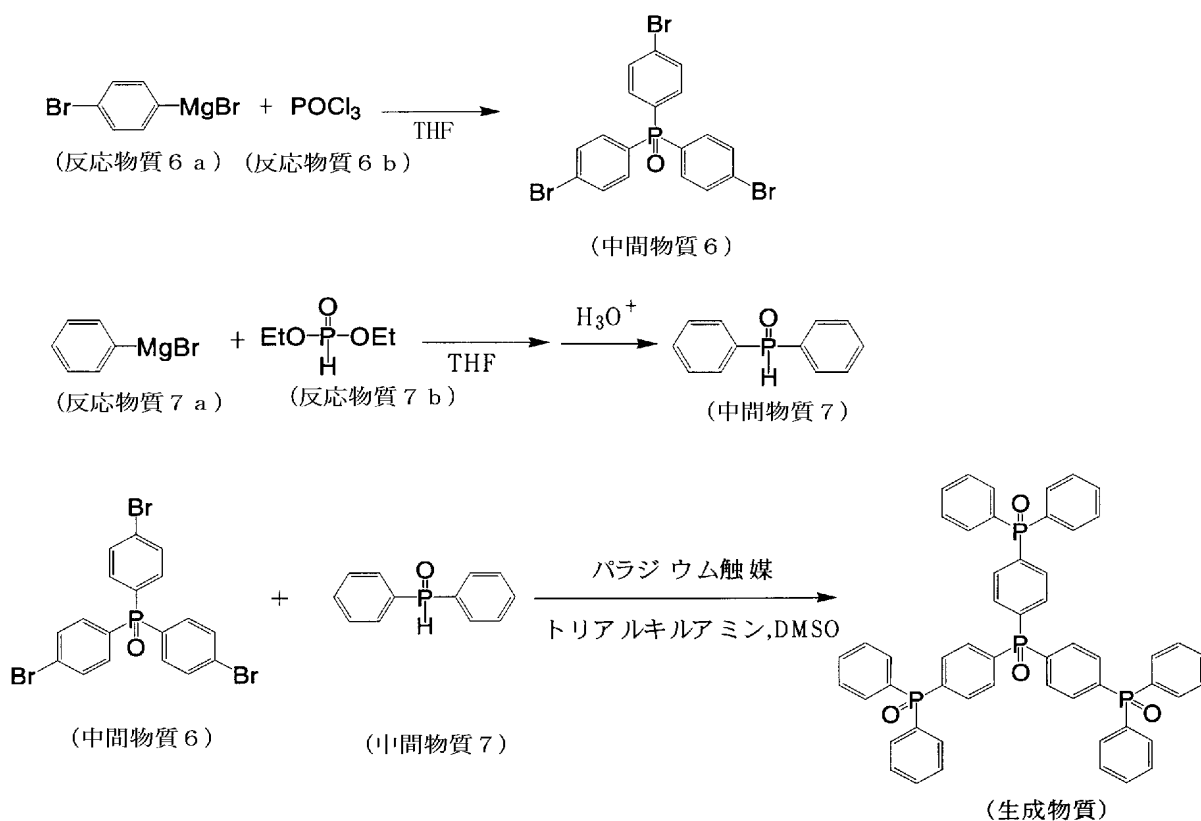
【化28】



【0055】

TPP0-Burst（生成物質）は、下記化29に示す反応式のように、トリフェニルホスフィンオキシド（中間物質6）の合成、ジフェニルフォスフィンオキシド（中間物質7）の合成、及び中間物質6及び中間物質7からの合成という工程を経て作製した。

【0056】



【0057】

(1-1) トリフェニルホスフィンオキシド (中間物質 6) の合成

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片に 1, 4-ジブロモベンゼンの乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質 6 a) を調整した。その溶液に、オキシ塩化リン (反応物質 6 b) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム相を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離した。更に分離後に再結晶を行った。晶出した結晶を FAB 質量分析を行い、分子量分子量 = 512、分子量 + 2 = 514、分子量 + 4 = 516 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 6 であることを確認した。

【0058】

(1-2) ジフェニルフォスフィンオキシド (中間物質 7) の合成

窒素雰囲気下において、金属マグネシウム片にブロモベンゼンの乾燥 THF 溶液を滴下し、グリニャール試薬 (反応物質 7 a) を調整した。その溶液に、亜リン酸ジエチル (反応物質 7 b) の乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、一晩攪拌し、その溶液に 1 mol/L 塩酸を滴下した。その溶液を蒸留水/クロロホルムで抽出後、クロロホルム相を分離し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし、充填剤シリカゲルであるカラムクロマトグラフィーにより分離した。更に分離後に再結晶を行った。晶出した結晶を FAB 質量分析を行い、分子量 + 1 = 203 を確認し、得られた結晶が目的とする中間物質 7 であることを確認した。

【0059】

(1-3) 中間物質 6 及び中間物質 7 からの生成物質である TPP0-Burst の合成

中間物質 6 と、中間物質 7 を溶媒 DMSO、パラジウム触媒、トリアルキルアミンの存在下において反応させた。その溶液をクロロホルム／蒸留水で抽出し、クロロホルム相を分離し濃縮した。残った粘性液体を少量のクロロホルムに溶かし充填剤シリカゲルのカラムクロマトグラフィーにより分離後に再結晶を行い、更に真空中で昇華精製を行った。得られた物質を F A B 質量分析を行い、分子量＝879 を確認し、得られた物質が目的とする TP P0-Burst（生成物質）であることを確認した。

【0060】

（2）TPP0-Burst の性質

（2-1）イオン化ポテンシャル、バンドギャップ

TPP0-Burst のイオン化ポテンシャルを理研計器（株）製の紫外線電子分析装置（AC-2）を用いて測定したところ、測定範囲の 6.2 eV まででは閾値は検出されず 6.2 eV 以上であった。バンドギャップは 3.96 eV であった。TPP0-Burst は、電子輸送材料として一般的に用いられているバソクプロイン（イオン化ポテンシャル：6.8 eV、バンドギャップ：3.7 eV）と比べ、イオン化ポテンシャルが高いと予想され、更にバンドギャップも大きいことが分かる。

【0061】

（2-2）ガラス転移温度

得られた TPP0-Burst の T_g をセイコー電子社製 DSC-6200 により示差熱分析測定したところ、T_g が 149℃ と高い値を示した。これは、正孔輸送材料として一般的に用いられている TPD（N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-N,N'-ビス（フェニル）-ベンジジン）の T_g 63℃ よりも高く、TPP0-Burst が耐熱性に優れていることが分かる。

【0062】

（3）TPP0-Burst を用いた有機電界発光素子の作製

図 1 は、実施例 1 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。電子輸送材料として TP P0-Burst を用いて素子を作製し、これを実施例 1 とした。素子構成の詳細は、以下の通りである（図 1 参照）。

透明電極（ITO）／正孔輸送層兼発光層（POF）／電子輸送層（TPP0-Burst）／陰極（MgAg）

【0063】

即ち、酸化錫インジウム（ITO）で構成される透明電極（100 nm）付きのガラス基板 1 をアルカリ洗剤、蒸留水、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で二回ずつ順次超音波洗浄し、乾燥させた。

【0064】

導電性高分子物質である POF（ポリジオクチルフルオレン）を塩化メチレンで溶解し、溶液の濃度が塩化メチレン 1 mL に対し POF 10 mg となるように調製した。この溶液を ITO 電極上に滴下し、4000 rpm の回転で 30 秒間スピンコートを行い、正孔輸送層兼発光層 2 を形成した。得られた POF の膜厚は 50 nm であった。

【0065】

次に、電子輸送材料として TPP0-Burst をメタノールに溶解し、溶液の濃度が塩化メチレン 1 mL に対し TPP0-Burst 16 mg となるように調製した。この溶液を上記 POF の正孔輸送層兼発光層上に滴下し、4000 rpm の回転で 30 秒間スピンコートを行い、電子輸送層 3 を形成した。この際、下層の正孔輸送層兼発光層はスピンコートの前後で厚みに変化はなく、損傷なかった。得られた電子輸送層の膜厚は 50 nm であった。

【0066】

更に、電子輸送層の上に、陰極 4 として MgAg 電極を共蒸着した（Mg：Ag＝10：1）。MgAg 電極の膜厚は、100 nm であった。

【0067】

（4）【比較例 1】有機電界発光素子の作製

図 2 は、比較例 1 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。図 2 に示すように、正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を設けない以外は、実施例 1 と同様にして素子を作製

し、これを比較例 1 とした。なお、導電性高分子物質である P O F は、溶液の濃度が塩化メチレン 1 m L に対し P O F 1 6 m g となるように調製してスピンコートを行い、膜厚は 1 0 0 n m であった。

【 0 0 6 8 】

(5) 有機電界発光素子の電圧－輝度特性及び電流－輝度特性

実施例 1 及び比較例 1 に係る素子に電圧をそれぞれ印加して、電圧－輝度特性及び電流－輝度特性を調べた。

図 3 は実施例 1 及び比較例 1 に係る素子の電圧－輝度の関係を示す特性図、

図 4 は実施例 1 及び比較例 1 に係る素子の電流－輝度の関係を示す特性図である。

【 0 0 6 9 】

図 3 に示す電圧－輝度特性から明らかなとおり、電子輸送材料として TPP0-Burst を用いることにより、大幅な駆動電圧の低下が確認できる。これは、TPP0-Burst を設けることで M g A g 電極からの電子の注入障壁が低くなったためと考えられる。

【 0 0 7 0 】

また、図 4 に示す電流－輝度特性から明らかなとおり、電子輸送材料として TPP0-Burst を用いることにより、電流当たりの輝度が大幅に向上していることが分かる。これは、TPP0-Burst によるキャリア閉じこめ効果により、電子と正孔の注入バランスが改善されたためと考えられる。

【実施例 2】

【 0 0 7 1 】

(1) 正孔注入層を設けた有機電界発光素子の作製

図 5 は、実施例 2 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

図 5 に示すように、透明電極と正孔輸送層兼発光層 2 の間に正孔注入層 5 を設けた以外は、実施例 1 と同様にして素子を作製し、これを実施例 2 とした。素子構成の詳細は、以下の通りである。

透明電極 (I T O) / 正孔注入層 (P E D T / P S S) / 正孔輸送層兼発光層 (P O F) / 電子輸送層 (T P P 0 - B u r s t) / 陰極 (M g A g)

【 0 0 7 2 】

即ち、正孔注入材料としてバイエル社製の P E D T / P S S (ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸) の水溶液を用いた。この溶液を透明電極上に滴下し、1 0 0 0 r p m の回転で 1 8 0 秒間スピンコートを行い、正孔注入層 5 を形成した。更に、実施例 1 と同様に、順次、正孔輸送層兼発光層、電子輸送層、陰極を積層して、素子を作製した。この際、正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を積層する際、正孔輸送層兼発光層の下に正孔注入層はスピンコートの前後で厚みに変化はなく、損傷はなかった。これは、正孔注入材料である P E D T / P S S が水溶性ではあるが、アルコール系溶媒 (本実施例ではメタノール) に不溶なためである。

【 0 0 7 3 】

(2) 比較例 2 に係る有機電界発光素子の作製

図 6 は、比較例 2 に係る有機電界発光素子を示す説明図である。

図 6 に示すように、正孔輸送層兼発光層 2 の上に電子輸送層を設けない以外は、実施例 2 と同様にして素子を作製し、これを比較例 2 とした。

【 0 0 7 4 】

(3) 有機電界発光素子の電圧－輝度特性及び電流－輝度特性

実施例 2 及び比較例 2 に係る素子に電圧をそれぞれ印加して、電圧－輝度特性及び電流－輝度特性を調べた。

図 7 は実施例 2 及び比較例 2 に係る素子の電圧－輝度の関係を示す特性図、

図 8 は実施例 2 及び比較例 2 に係る素子の電流－輝度の関係を示す特性図である。

【 0 0 7 5 】

図 7 に示す電圧－輝度特性から明らかなとおり、電子輸送材料として TPP0-Burst を用いることにより、約 3 V の駆動電圧の低下が観察される。また、図 8 に示す電流－輝度特性

から明らかとなっており、正孔注入層としてPEDT/PSSを積層したことにより、PEDT/PSSを積層していない実施例1（図4参照）と相違して、電流－輝度特性の乱れが無くなったことが分かる。これは、PEDT/PSSを積層することによって有機層全体の膜厚が厚くなり、その結果、透明電極（陽極）と背面電極（陰極）同士の接触による導通を防止できたためと推察される。

【0076】

（4）有機電界発光素子の電圧－EL効率特性

実施例2及び比較例2に係る素子の電圧－EL効率特性を調べた。図9は、実施例2及び比較例2に係る素子の電圧－EL効率の関係を示す特性図である。

【0077】

図9から明らかとなっており、電子輸送層としてTPP0-Burstを積層することにより、EL効率を5倍程度に向上させることができる。

【実施例3】

【0078】

（1）有機電界発光素子の作製

正孔輸送層兼発光層を形成する材料として、PVK（ポリビニルカルバゾール）とIr(ppy)₃（トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム）を用いた以外は、図5に示す実施例2と同じ構成で素子を作製し、これを実施例3とした。素子構成の詳細は、以下の通りである。

【0079】

透明電極（ITO）／正孔注入層（PEDT/PSS）／正孔輸送層兼発光層（PVK：Ir(ppy)₃）／電子輸送層（TPP0-Burst）／陰極（MgAg）

【0080】

正孔輸送層兼発光層は次のようにして形成した。まず、バイアル瓶にPVKを所定量入れ、次にPVK100重量部に対してIr(ppy)₃を10重量部入れた。その後、溶媒THF1mLに対してPVKが14mgになるように、THFにPVK及びIr(ppy)₃を溶解した。この溶液を下層である正孔注入層上に滴下し、4000rpmの回転で30秒間スピコートを行い、正孔輸送層兼発光層を形成した。正孔輸送層兼発光層の膜厚は60nmであった。

【0081】

更に、実施例2と同様に、順次、電子輸送層、陰極を積層し、素子を作製した。なお、電子輸送層の膜厚は60nmであった。実施例2と同様、正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を積層する際、正孔輸送層兼発光層はスピコートの前後で厚みに変化はなく、損傷はなかった。

【0082】

（2）比較例3に係る有機電界発光素子の作製

正孔輸送層兼発光層の上に電子輸送層を設けない以外は、実施例3と同様にして素子を作製し、これを比較例3とした。なお、正孔輸送層兼発光層は、正孔注入層上に、実施例3と同じPVK：Ir(ppy)₃のTHF溶液を2000rpmの回転で30秒間スピコートすることで形成した。正孔輸送層兼発光層の膜厚は90nmであった。

【0083】

（3）有機電界発光素子の電圧－輝度特性及び電流－輝度特性

実施例3及び比較例3に係る素子に電圧をそれぞれ印加して、電圧－輝度特性及び電流－輝度特性を調べた。

図10は、実施例3及び比較例3に係る素子の電圧－輝度の関係を示す特性図であり、

図11は、実施例3及び比較例3に係る素子の電流－輝度の関係を示す特性図である。

【0084】

図10に示す電圧－輝度特性から明らかとなっており、電子輸送材料としてTPP0-Burstを用いることにより、約6Vの駆動電圧の低下が観察される。また、図11に示す電流－輝度特性から明らかとなっており、TPP0-Burstを用いることにより、電流当たりの輝度が向上して

いることが分かる。

【0085】

(4) 有機電界発光素子の電圧－E L 効率特性

実施例3及び比較例3に係る素子の電圧－E L 効率特性を調べた。図12は、実施例3及び比較例3に係る素子の電圧－E L 効率の関係を示す特性図である。

【0086】

図12から明らかなとおり、電子輸送層としてTPP0-Burstを積層することにより、E L 効率を3.8倍程度に向上させることができる。

【0087】

なお、本明細書で使用している用語と表現はあくまで説明上のものであって、限定的なものではなく、上記用語、表現と等価の用語、表現を除外するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】 実施例1に係る有機電界発光素子を示す説明図。

【図2】 比較例1に係る有機電界発光素子を示す説明図。

【図3】 実施例1及び比較例1に係る素子の電圧－輝度の関係を示す特性図。

【図4】 実施例1及び比較例1に係る素子の電流－輝度の関係を示す特性図。

【図5】 実施例2に係る有機電界発光素子を示す説明図。

【図6】 比較例2に係る有機電界発光素子を示す説明図。

【図7】 実施例1及び比較例1に係る素子の電圧－輝度の関係を示す特性図。

【図8】 実施例1及び比較例1に係る素子の電流－輝度の関係を示す特性図。

【図9】 実施例2及び比較例2に係る素子の電圧－E L 効率の関係を示す特性図。

【図10】 実施例3及び比較例3に係る素子の電圧－輝度の関係を示す特性図。

【図11】 実施例3及び比較例3に係る素子の電流－輝度の関係を示す特性図。

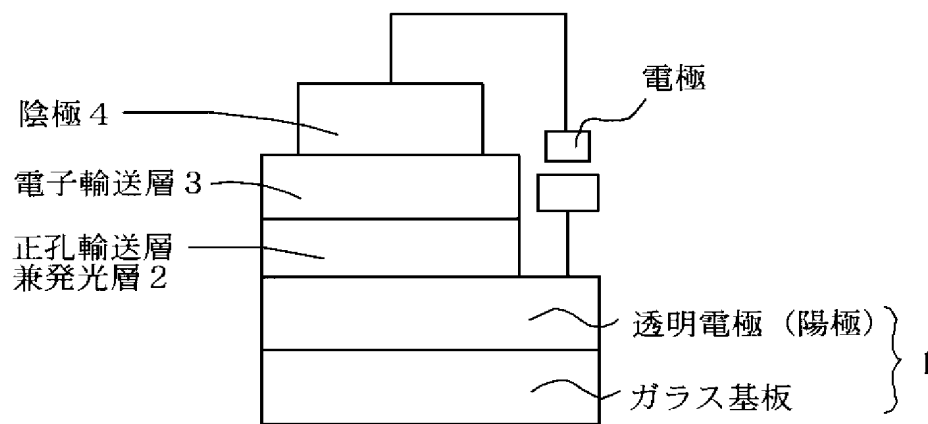
【図12】 実施例3及び比較例3に係る素子の電圧－E L 効率の関係を示す特性図。

【符号の説明】

【0089】

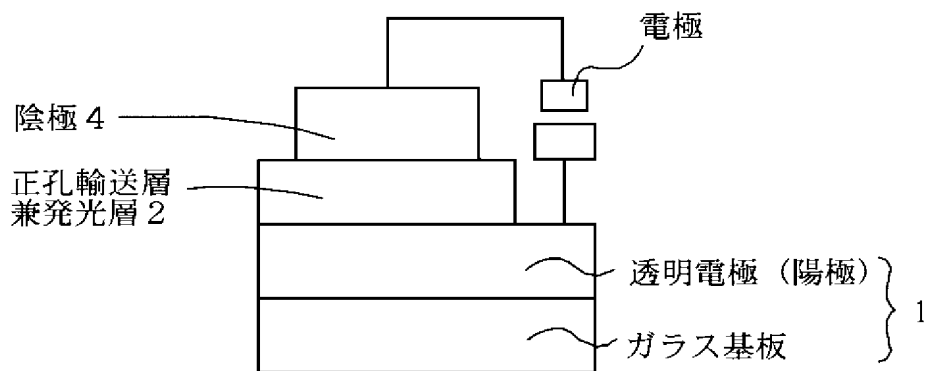
- 1 透明電極付きのガラス基板
- 2 正孔輸送層兼発光層
- 3 電子輸送層
- 4 陰極
- 5 正孔注入層

[実施例 1]

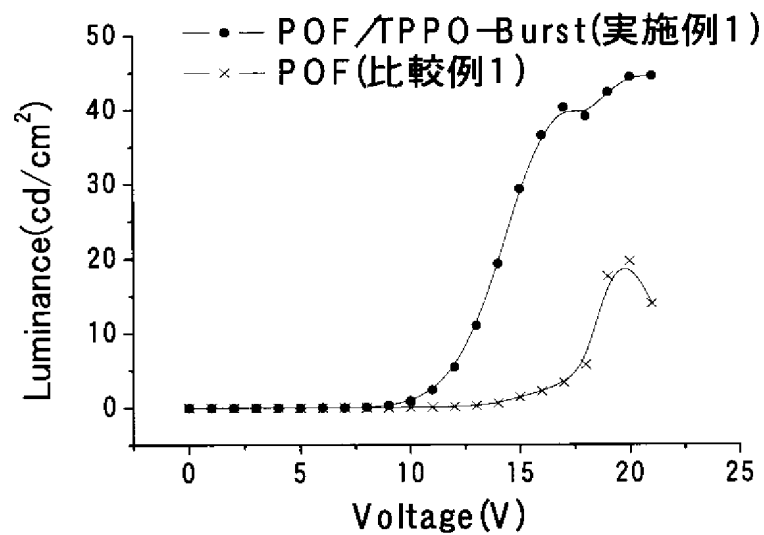


【図 2】

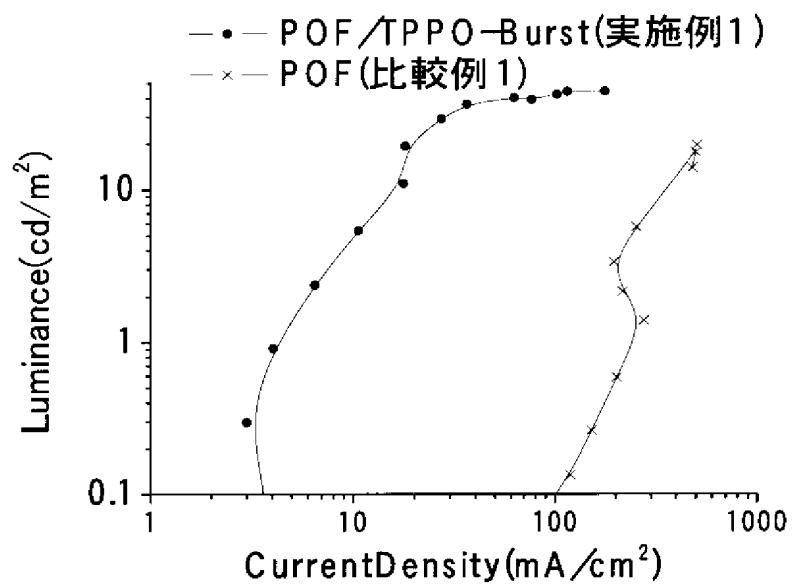
[比較例 1]



【図 3】

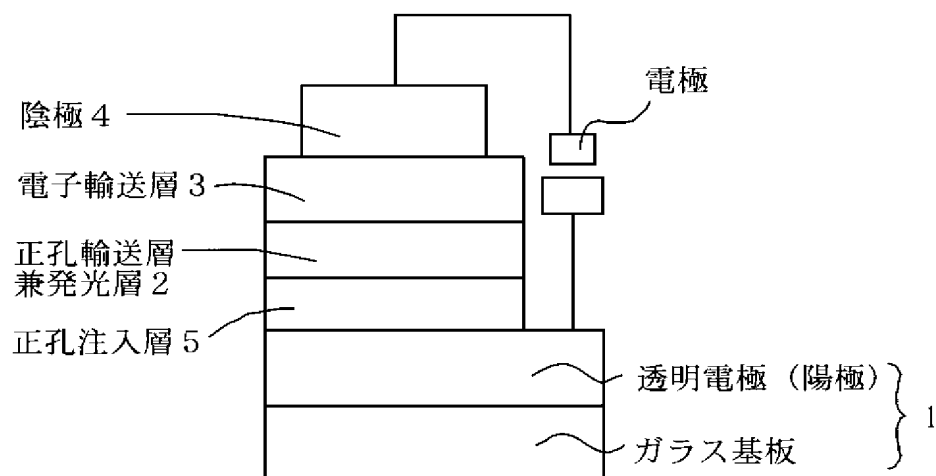


【図 4】



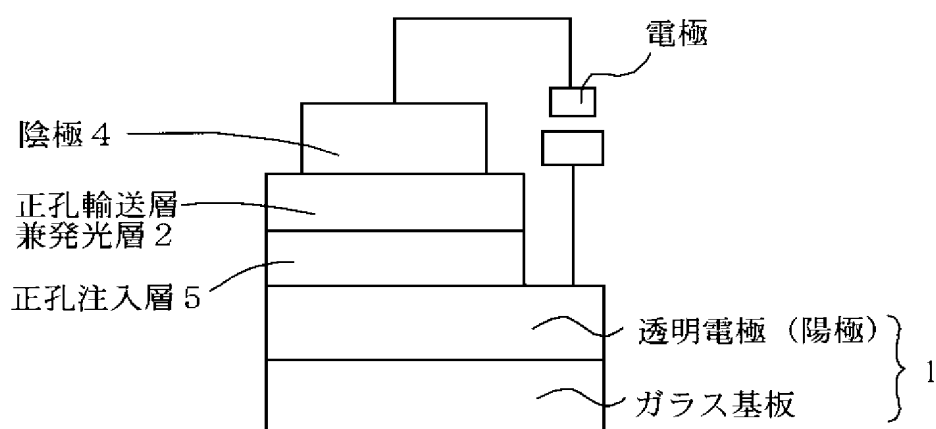
【図 5】

[実施例 2]

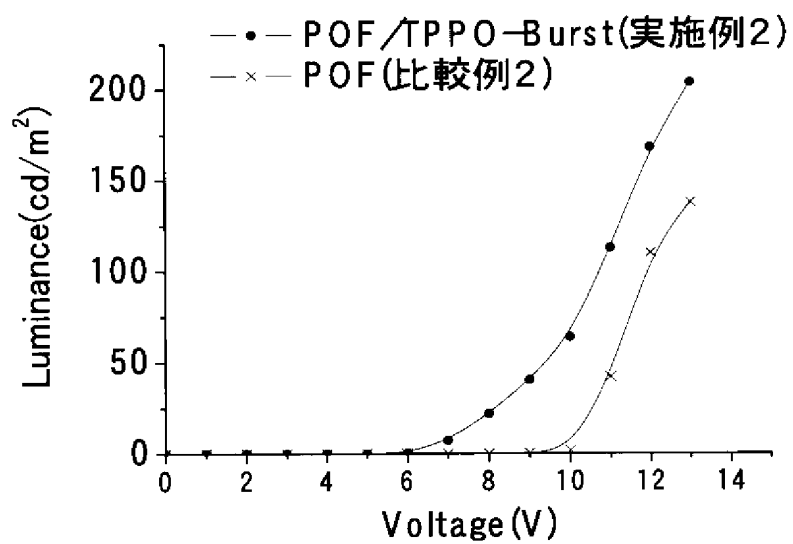


【図 6】

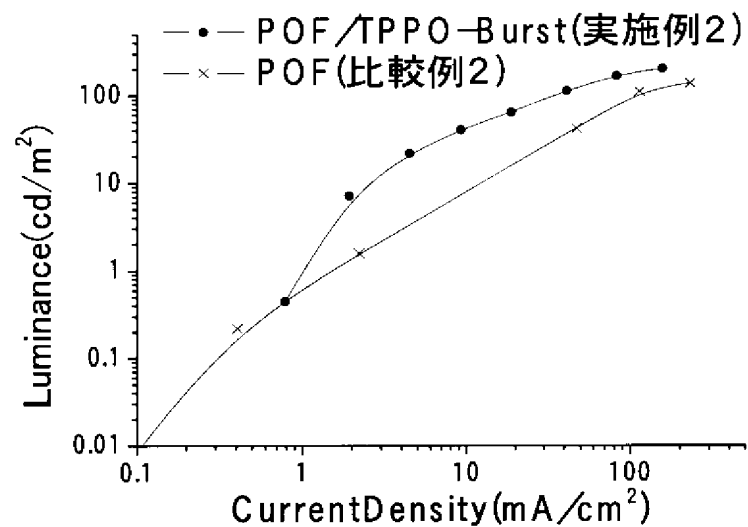
[比較例 2]



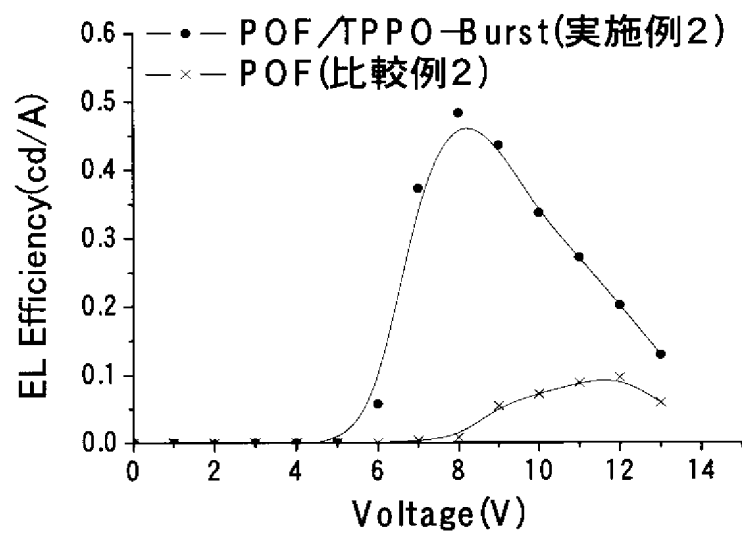
【図 7】



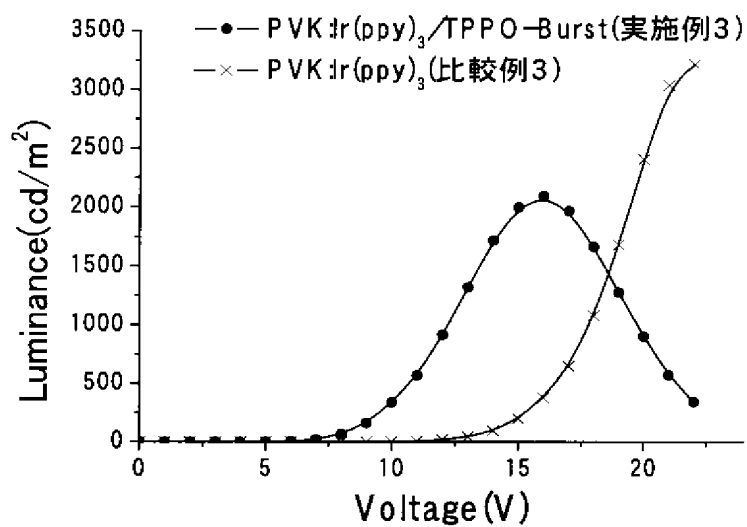
【図 8】



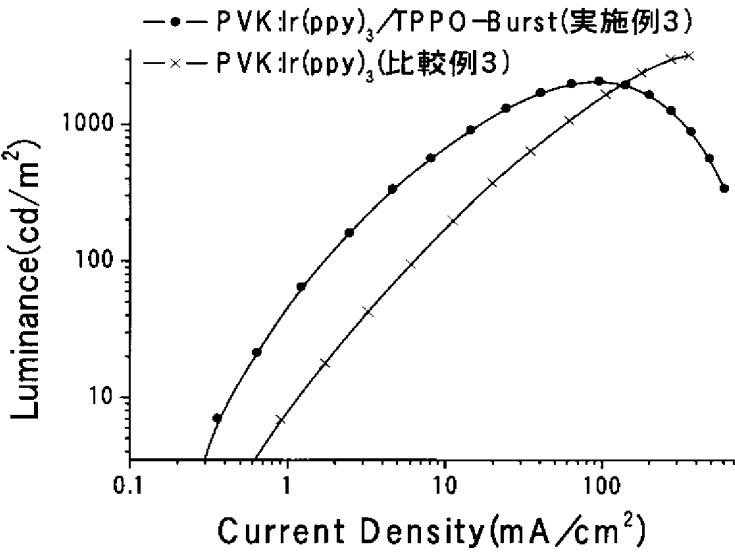
【図 9】



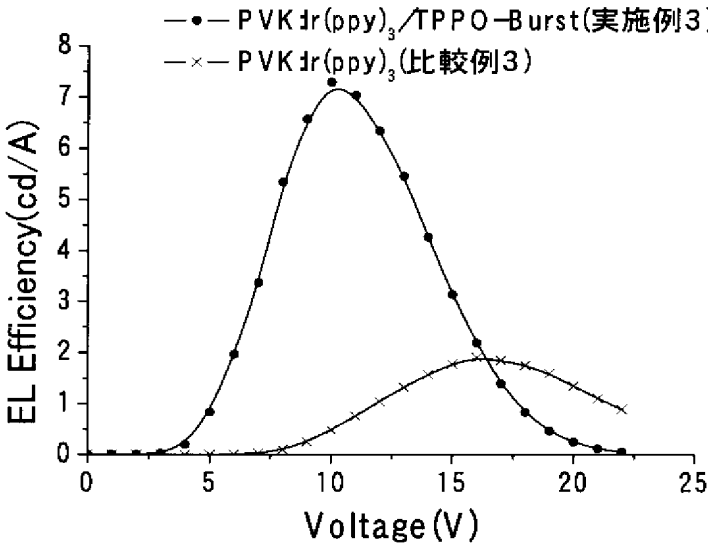
【図 10】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿式法を用いて下層の有機膜を傷めることなく、下層の有機膜の上に電子輸送層を形成できるようにした有機電界発光素子、有機電界発光素子の製造方法及び電子輸送材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 有機電界発光素子は、陽極１と陰極４の間に挟まれた複数の有機化合物層を備えている。有機電界発光素子は、アルコール系溶媒に不溶な有機化合物からなる正孔輸送層２と、正孔輸送層２上に湿式法で設けられた電子輸送層３と、を有し、電子輸送層３の材料はアルコール系溶媒に可溶な有機化合物である。

【選択図】 図１

出願人履歴

0 0 0 1 6 4 4 3 8

19900813

新規登録

福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号

九州電力株式会社

0 0 0 2 0 7 0 8 9

20030116

住所変更

福岡県久留米市南2丁目15番1号

大電株式会社